

CLIPPEDIMAGE= JP406093258A

PAT-NO: JP406093258A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06093258 A

TITLE: ORGANIC THIN FILM ELEMENT

PUBN-DATE: April 5, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NAITO, KATSUYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOSHIBA CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP04271199

APPL-DATE: September 14, 1992

INT-CL (IPC): C09K011/06;G03G005/06 ;H01L029/28 ;H01L029/91
;H01L031/04
;H01L033/00 ;H05B033/14 ;H01L039/12

US-CL-CURRENT: 503/200

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide an organic thin film element resistant to the deterioration of an acceptor molecule by the repetition of oxidation and reduction and having long element life.

CONSTITUTION: The element is provided with an organic thin film having a laminated structure of a thin film of fullerene molecule as an acceptor molecule film and a thin film of a donor molecule consisting of an organic molecule having an electron affinity smaller than that of the fullerene molecule.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-93258

(43)公開日 平成6年(1994)4月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06		Z 9159-4H		
G 0 3 G 5/06	3 1 1	9221-2H		
H 0 1 L 29/28	Z A A			
		7376-4M	H 0 1 L 29/ 91 31/ 04	G D

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-271199

(22)出願日 平成4年(1992)9月14日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 内藤 勝之

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】 有機薄膜素子

(57)【要約】

【目的】 アクセプタ性分子の酸化還元の繰返しによる劣化を防止し、素子寿命の長い有機薄膜素子を提供する。

【構成】 アクセプタ性分子膜としてのフラーレン分子の薄膜と、ドナー性分子としてのフラーレン分子よりも電子親和力が小さい有機分子の薄膜との積層構造を有する有機薄膜を備えている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フラーレン分子を含む薄膜と、フラーレン分子よりも電子親和力が小さい有機分子を含む薄膜との積層構造を有する有機薄膜を備えたことを特徴とする有機薄膜素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は各種機能素子として用いられる有機薄膜素子に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、有機物の超薄膜を用いた各種電子デバイスの研究が盛んに行われている。例えば、特開昭52-35587号、特開昭55-17505号、特開昭57-51781号、特開昭57-196143号、特開昭59-194393号、特開昭60-239739号、特開昭61-37891号、特開昭62-65477号、特開昭62-229971号、特開昭63-295695号、特開平1-243396号、特開平1-245087号などが知られている。

【0003】これらはアクセプタ性分子やドナー性分子を含む有機薄膜を備えた有機薄膜素子であり、その多くはアクセプタ性分子の薄膜とそれより電子親和力が小さいドナー性分子の薄膜とのヘテロ接合を利用した素子である。これらの素子はドナー性分子やアクセプタ性分子の酸化還元による電荷の蓄積や移動、吸収スペクトルの変化などを利用している。したがって、素子寿命を長くするためには、酸化還元の繰り返しによりこれらの分子が劣化しないことが必要である。

【0004】これまで、ドナー性分子については、電子写真用感光体に用いられる正孔輸送剤の研究から、フタロシアニン類やその他の色素分子など、酸化還元の繰り返しにより劣化が起こりにくい分子が判明している。しかし、アクセプタ性分子については、酸化還元の繰り返しに対して十分に満足できる分子は知られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】以上のような理由で、積層構造を有する有機薄膜を備えた従来の有機薄膜素子においては、アクセプタ性分子の酸化還元の繰り返しによる劣化のために、素子寿命が短くなるという問題があった。

【0006】本発明の目的は、素子寿命の長い有機薄膜素子を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段と作用】本発明の有機薄膜素子は、フラーレン分子を含む薄膜と、フラーレン分子よりも電子親和力が小さい有機分子を含む薄膜との積層構造を有する有機薄膜を備えたことを特徴とするものである。

【0008】本発明において用いられるフラーレン分子(C₆₀、C₇₀など)は、球状のクラスタをなしており、

近年サッカーボール状分子として注目されている。これらはアルカリ金属やハロゲン元素のドーピングにより、かなり高い温度で超電導を示すことが報告されている。また、これらの還元電位は比較的小さく、ベンゾキノンなどと同様のアクセプタ性を有するため、特異な電子物性や光物性も期待されている。

【0009】フラーレン分子について、サイクリックボルタモグラムで酸化還元のサイクルを測定すると、一般のアクセプタ性分子に比べて可逆性が高い。したがって、アクセプタ性分子としてフラーレン分子を用いた素子の寿命は、他のアクセプタ性分子を用いたものよりも長くなる。また、フラーレン分子は通常の有機物と比較すると、極めて耐熱性に優れている。したがって、熱に弱いとされる有機物の欠点を補うことができる。

【0010】フラーレン分子は種々の方法で薄膜化できる。例えば、真空蒸着法やMBE法などのドライプロセスによって薄膜化できる。また、最近、フラーレン分子についても、分子レベルでの成膜法としてラングミュア・プロジェット(LB)法を適用し、水面上で単分子膜を形成できることが報告された(ジャーナル オブアメリカン ケミカル ソサエティー誌、113巻、6279頁、1991年)。ただし、形成された単分子膜は極めて硬く、通常の累積方法ではまだらのある不均一な膜しか得られない。

【0011】そこで、本発明者らはLB法による成膜条件について検討した。その結果、水面上の単分子膜の表面圧のばらつきが20%以下であり、かつ固体基板に移しとる際に固体基板にかかる動的表面圧が、固体基板の静止時にかかる静的表面圧の50%以上であれば、良好なフラーレン分子のLB膜が得られることを見出した。さらに単分子膜の表面圧のばらつきは5%以下であることがより好ましい。

【0012】ここで、単分子膜の表面圧は分子の密度の関数であり、Wilhelmy法などにより極めて簡便に測定できる。したがって、単分子膜の表面圧を水面上の複数点、好ましくは4点以上で測定すれば、膜が均一かどうか判断できる。膜を均一にする具体的な方法としては、極めてゆっくりと膜面積を減少させる、温度を上げる、ムービングウォールを用いる(シン ソリッド フィルムズ誌、178巻、175頁、1989年)などの方法が挙げられる。また、これらの方法を組み合わせてもよい。

【0013】このようにして得られた均一な単分子膜を固体基板上に均一に累積するためには、移しとる際に固体基板にかかる動的表面圧が、固体基板静止時にかかる静的表面圧の50%以上、好ましくは90%以上である必要がある。50%未満では、累積時に分子密度が著しく低下してしまい、均一な膜を得ることが困難である。動的表面圧の測定方法は、ラングミュア誌、61巻、1309頁、1990年に記載されている。動的表面圧を

静的表面圧の50%以上にする具体的な方法としては、基板を極めてゆっくりと動かす、基板を水平にして累積時に膜が流動しないようにする、温度を上げる、ムービングウォールを用いるなどの方法が挙げられる。また、これらの方法を組み合わせてもよい。

【0014】以上の方法を用いることにより、基板上に形成される単分子膜の欠陥面積を少なくとも5%以下にすることができる。さらに条件を厳しくすることにより、欠陥面積をほとんどなくすることもできる。なお、欠陥面積の測定は走査型電子顕微鏡を用いる方法が簡便である。

【0015】なお、特にLB法によりフラーレン単分子膜を形成する場合には、他の一般的な分子にLB法を適用する場合と異なり、フラーレン分子に疎水基を導入する必要がないという利点がある。

【0016】以下、本発明に係る各種の有機薄膜素子の構造および動作原理を簡単に説明する。

【0017】(有機エレクトロルミネセンス素子) 蛍光色素分子を含む発光層と電子輸送層の二層構造からなる有機薄膜、または正孔輸送層と電子輸送層との間に前記発光層を有する三層構造もしくはそれ以上の多層構造からなる有機薄膜を、少なくとも片方は透明電極である二つの電極で挟んだ構造を有する。

【0018】いずれの構造の素子でも、電子および正孔が発光層に注入されて再結合する結果、発光する。電子輸送層および正孔輸送層は注入確率を増大させる働きを有する。

【0019】(有機太陽電池素子) 可視光線を吸収して電子と正孔とを生じる色素分子を含む電荷発生層と電子輸送層との二層構造からなる有機薄膜、または正孔輸送層と電子輸送層との間に前記電荷発生層を有する三層構造もしくはそれ以上の多層構造からなる有機薄膜を、少なくとも片方は透明電極である二つの電極で挟んだ構造を有する。

【0020】いずれの構造の素子でも、発生した電子および正孔が再結合するのを防止して電荷分離を効率よく行わせ、光電変換効率を増大させる働きを有する。

【0021】(有機電子写真感光体) 導体上に、可視光線を吸収して電子と正孔とを生じる色素分子を含む電荷発生層と電子輸送剤を含む電荷輸送層の二層積層が感光層として設けられた構造を有する。一例として、導体上に、電荷発生層および正帯電型の電荷輸送層をこの順で

形成した場合について、動作方法を示すと、まず、コロナ放電などにより、輸送層の表面を正に帯電させる。その後、記録光を入射すると、電荷発生層において光が当たった部分だけ電子と正孔が発生する。そして、発生した電子が効率よく表面に輸送され、正電荷が打ち消される。したがって、例えばトナーを予め正に帯電させておけば、光が当たった部分にだけトナーが付着し、得られたトナー像を紙に印刷することができる。

【0022】(有機整流素子) 正孔輸送層(P型半導体)と電子輸送層(N型半導体)の二層構造からなる有機薄膜を二つの電極で挟んだ構造を有する。

【0023】この素子では、無機半導体のPN接合と同様に、電子および正孔のみが輸送されることから整流作用が生じる。なお、無機半導体と同様に、正孔輸送層にアクセプタ性分子を、電子輸送層にドナー性分子を少量ドーピングすることにより、電流密度を増大させることができる。

【0024】(有機光素子) 電子と正孔とを生じる色素分子を含む電荷発生層とアクセプタ性分子層の二層構造からなる有機薄膜、またはドナー性分子層とアクセプタ性分子層との間に電荷発生層を有する三層構造もしくはそれ以上の多層構造からなる有機薄膜を有する。

【0025】この素子では、光を照射することにより発生する膜電圧を利用して、情報の記憶および輸送、液晶のスイッチング、非線形光学効果に基づく光波長変換などに適用することができる。

【0026】

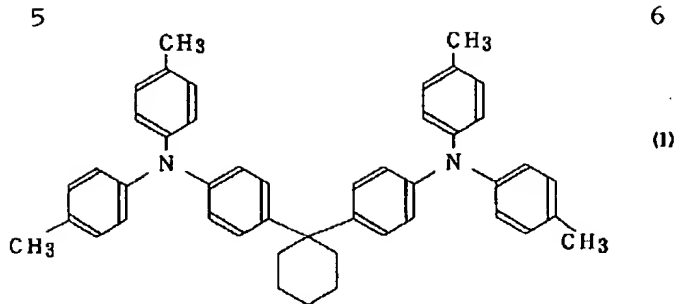
【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0027】実施例1 (有機エレクトロルミネセンス素子)

ITO膜/ガラス基板上に構造式(1)で示されるトリフェニルアミン誘導体を50nmの厚さに蒸着した(正孔輸送層)。その上に、構造式(2)で示されるアルミニウムキノリノール錯体を10nmの厚さに蒸着した(発光層)。さらに、その上にフラーレン分子C₆₀を50nmの厚さに蒸着し(電子輸送層)、3層構造からなる有機薄膜を形成した。最後に、面積1cm²のマグネシウムおよび銀(原子比10:1)からなる合金電極を形成した。

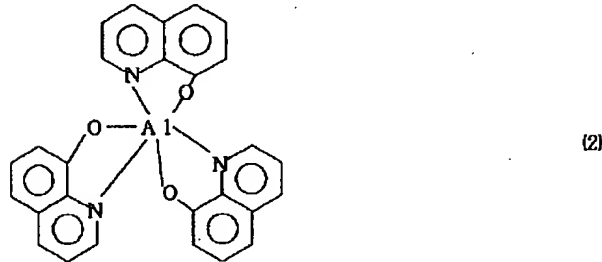
【0028】

【化1】



【0029】

* 10 * 【化2】



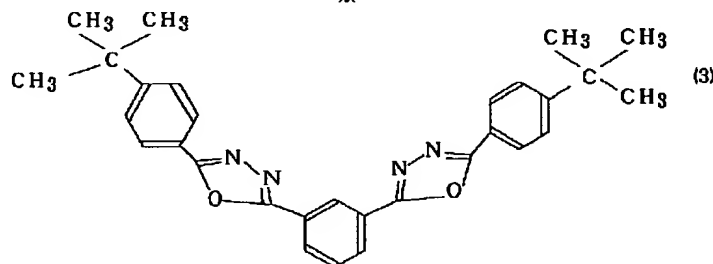
この有機エレクトロルミネセンス素子（有機EL素子）を作製後直ちに、真空下において、10Vの直流電圧を印加して初期輝度を測定したところ、1000cd/m²の輝度を示した。この素子を連続して動作させたところ、輝度が半減するのに15日以上かった。

【0030】実施例2（有機エレクトロルミネセンス素子）

※構造式（2）で示されるアルミニウムキノリノール錯体の代わりに、構造式（3）で示されるオキサジアゾール誘導体を用いた以外は実施例1と同様にして有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0031】

【化3】



この有機EL素子を作製後直ちに、真空下において、10Vの直流電圧を印加して初期輝度を測定したところ、1000cd/m²の輝度を示した。この素子を連続して動作させたところ、輝度が半減するのに15日以上かった。

【0032】実施例3（有機エレクトロルミネセンス素子）

フラーレン分子C₆₀の代わりに、フラーレン分子C₇₀を用いた以外は実施例1と同様にして有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0033】この有機EL素子を作製後直ちに、真空下において、10Vの直流電圧を印加して初期輝度を測定したところ、1000cd/m²の輝度を示した。この素子を連続して動作させたところ、輝度が半減するのに15日以上かった。

【0034】実施例4（有機エレクトロルミネセンス素子）

☆フラーレン分子C₆₀の代わりに、フラーレン分子C₈₄を用いた以外は実施例1と同様にして有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0035】この有機EL素子を作製後直ちに、真空下において、10Vの直流電圧を印加して初期輝度を測定したところ、1000cd/m²の輝度を示した。この素子を連続して動作させたところ、輝度が半減するのに15日以上かった。

【0036】実施例5（有機太陽電池素子）

ITO膜/ガラス基板上に構造式（1）で示されるトリフェニルアミン誘導体を50nmの厚さに蒸着した（正孔輸送層）。その上に、銅フタロシアニン（電荷発生層）。さらにその上に、フラーレン分子C₆₀を50nmの厚さに蒸着し（電子輸送層）、3層構造からなる有機薄膜を形成した。最後に、面積1cm²のアルミニウム電極を形成した。

☆50 【0037】この有機太陽電池素子を作製後直ちに、真

空下において、ガラス基板側から400nm以下の紫外線をカットしたタングステンランプ光を照射し、初期光電変換効率を測定したところ、1.2~1.5%を示した。この素子を連続して動作させたところ、光電変換効率は1か月以上経過してもほとんど変化しなかった。

【0038】実施例6（有機太陽電池素子）

フラーレン分子C₆₀の代わりに、フラーレン分子C₇₀を用いた以外は実施例5と同様にして有機太陽電池素子を作製した。

【0039】この有機太陽電池素子を作製後直ちに、真空下において、ガラス基板側から400nm以下の紫外線をカットしたタングステンランプ光を照射し、初期光電変換効率を測定したところ、1.3~1.5%を示した。この素子を連続して動作させたところ、光電変換効率は1か月以上経過してもほとんど変化しなかった。

【0040】実施例7（有機電子写真感光体）

ガラス基板上に形成されたアルミニウム蒸着電極上に、銅フタロシアニンを分散したポリカーボネートをキャストし、厚さ2μmの塗膜を形成した（電荷発生層）。その上に、構造式（1）で示されるトリフェニルアミン誘導体（正孔輸送剤）およびフラーレン分子C₇₀（電子輸送剤）をそれぞれ20wt%および10wt%の割合で相溶したポリカーボネートをキャストし、厚さ2μmの塗膜を形成し（電荷輸送層）、2層構造の感光層を形成した。

【0041】この有機電子写真感光体を作製後直ちに、630nmの単色光（0.4μW/cm²）を照射した時の表面帯電電位の減衰を測定した。その結果、正負どちらの帯電に対してもおよそ2cm²/μJの高感度を示した。この素子を連続して動作させたところ、特性は1か月以上経過してもほとんど変化しなかった。

【0042】実施例8（有機整流素子）

ガラス基板上に形成されたアルミニウム蒸着電極上に、構造式（1）で示されるトリフェニルアミン誘導体を20nmの厚さに蒸着した（正孔輸送層）。その上に、フラーレン分子C₆₀を20nmの厚さに蒸着し（電子輸送層）、2層構造からなる有機薄膜を形成した。最後に、面積1cm²のアルミニウム上部電極を形成した。

【0043】この有機整流素子を作製後直ちに、真空下において、光を遮断して電流-電圧特性を測定したところ、上部電極を負にしたときに電流が流れる整流特性が得られた。この素子を繰り返し動作させたところ、1万回以上繰り返しても整流特性はほとんど変化しなかった。

【0044】実施例9（有機光記憶素子）

本実施例では、LB法によりフラーレン単分子膜を形成した。まず、LB法によるフラーレン単分子膜の成膜条件について検討した結果を説明する。この実験では、図5に示すLB成膜装置を用いた。図5において、LBトラフ11の内部にはイオン交換樹脂を用いて精製された

水が満たされており、この水面上に単分子膜が展開される。この単分子膜は、LBトラフ11上に設けられたバリア12により圧縮される。LBトラフ11の中央部上方には昇降台13が設けられている。この昇降台13上に表面圧計14が載せられ、さらにこの表面圧計14に基板20が取り付けられ、基板20を上下させることにより単分子膜が移しとられる。また、基板20の近傍、バリア12の近傍およびバリア12に対向するLBトラフ11の壁面の近傍の上方にも、表面圧計14が設けられ、これらの表面圧計14にそれぞれ単分子膜に接触した状態で口紙15が取り付けられている。これらの機構により、単分子膜の表面圧をモニターできる。

【0045】まず、2cm×5cmのシリコンウェハをフッ酸、水の順で洗浄した後、150℃で乾燥させた。一方、分子量720のフラーレン分子C₆₀をトルエンに溶解し、0.1mmol/lの展開溶液を調製した。次いで、LBトラフの水面（水温25℃）上にこの展開溶液を滴下して単分子膜を形成し、図5の各点に設けられた表面圧計により測定される単分子膜の表面圧をモニターしながら、ゆっくりと単分子膜を圧縮した。シリコンウェハ表面での表面圧が25dyn/cmになったときの表面圧のばらつきは4%であった。次に、表面圧を保ちながら、0.1mm/minの速度でシリコンウェハを垂直に引き上げ、ウェハ上にC₆₀単分子膜を1層累積した。このときの動的表面圧は20dyn/cmであった。次に、ウェハを引き下げ、引き上げ、さらに2層の単分子膜を累積した。この累積膜を電子顕微鏡で観察したところ、欠陥面積は0.3%であり、極めて均一な膜であることがわかった。

【0046】また、フラーレン分子としてC₇₀を用い、前記と同様にして合計3層の単分子膜を累積した場合にも、欠陥面積は1%であり、均一な膜であることがわかった。

【0047】一方、フラーレン分子C₆₀の単分子膜を水面上で速い速度で圧縮して表面圧のばらつきが40%になるようにした以外は前記と同様にして合計3層の単分子膜を累積した場合、単分子膜が崩壊したと見られる微小な粒子がところどころ観測された。

【0048】また、前記と同様にフラーレン分子C₆₀の単分子膜を水面上でゆっくりと圧縮して表面圧のばらつきが4%になるようにしたが、ウェハを5mm/minの速度で上下に動かして合計3層の単分子膜を累積した場合、動的表面圧は3dyn/cmで、得られた単分子膜では微小な孔が数多く観測され、不均一な膜になった。

【0049】図1に本実施例において作製された有機光記憶素子の構成を示す。図1において、ガラス基板1上には、厚さ20nmのITO電極2および厚さ40nmのSiO₂膜3が形成されている。その上に、LB法によりアクセプタ性分子層4、感光性分子を含む電荷発生

層5、ドナー性分子層6および絶縁性分子層7が順次積層形成され、超格子構造をなしている。さらに、厚さ約50nmのA1電極8が形成され、このA1電極8は素子の温度を制御するためにペルチェ素子(図示せず)に接続されている。

【0050】この有機光記憶素子の超格子構造を構成するアクセプタ性分子層4、電荷発生層5、ドナー性分子層6および絶縁性分子層7は、それぞれLB法により以下のようにして形成された。

【0051】まず、アクセプタ性分子としてフラーレン分子C₆₀をトルエンに溶解し、0.1mmol/lの展開溶液を調製した。LBトラフの水面(水温25℃)上にこの展開溶液を滴下して単分子膜を形成し、表面圧が25dyn/cmになるまでゆっくりと単分子膜を圧縮した。この表面圧を保ちながら、0.1mm/minの速度でガラス基板を垂直に引上げ、C₆₀単分子膜を1層累積した。次に、ガラス基板を引き下げ、引き上げて、さらに2層の単分子膜を累積した。これらの条件は、前述した実験により良好な累積膜が得られたときの条件と同一である。

【0052】次いで、感光性分子として構造式(4)で示される銅フタロシアニン誘導体をクロロホルムに溶解して、0.2mg/mlの展開溶液を調製した。LBトラフの水面上にこの展開溶液を滴下し、単分子膜を形成した。この分子は、表面圧13dyn/cmで固体凝縮*

*膜になった。続いて前記と同様な方法により、アクセプタ性分子層4の上に、銅フタロシアニン誘導体の2層膜からなる電荷発生層5を形成した。

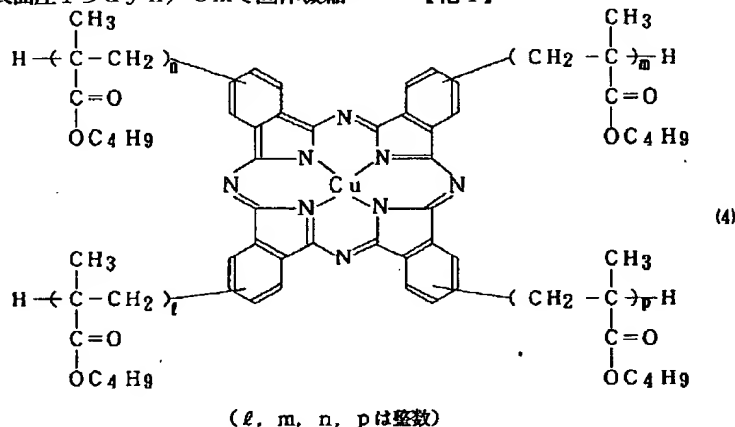
【0053】次に、ドナー性分子として構造式(5)で示されるパラフェニレンジアミン誘導体をクロロホルムに溶解して、0.5mg/mlの展開溶液を調製した。LBトラフの水面上にこの展開溶液を滴下し、単分子膜を形成した。この分子は、表面圧25dyn/cmで固体凝縮膜になった。続いて前記と同様な方法により、電荷発生層5の上に、パラフェニレンジアミン誘導体の2層膜からなるドナー性分子層6を形成した。

【0054】さらに、絶縁性分子として分子量20万のポリイソブチルメタクリレート(PIBMA)をクロロホルムに溶解して、0.2mg/mlの展開溶液を調製した。LBトラフの水面上にこの展開溶液を滴下し、単分子膜を形成した。この分子は、表面圧13dyn/cmで固体凝縮膜になった。続いて前記と同様な方法により、ドナー性分子層6の上に、ポリイソブチルメタクリレートの30層膜からなる絶縁性分子層7を形成した。

20 【0055】このようにして形成された多層構造からなる有機薄膜を、窒素気流下で1晩乾燥させた後、真空蒸着装置に設置し、 3×10^{-6} torrの真空中でA1電極8を蒸着した。

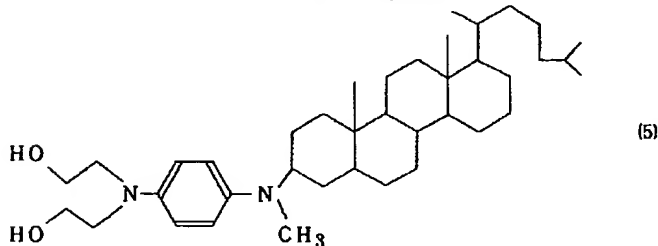
【0056】

【化4】



【0057】

※ ※【化5】



この有機光記憶素子では、光照射により感光性分子である銅フタロシアニン誘導体(4)の電子が励起され、電子はアクセプタ性分子であるC₆₀のLUMOへ、また正★50

★孔はドナー性分子であるパラフェニレンジアミン誘導体(5)のHOMOへ遷移して電荷分離される。この電荷分離状態が、情報の記憶に対応する。

11

【0058】電荷分離状態は例えば光照射に伴う過渡電流の大きさを測定することにより検出でき、これによって記憶を読み出すことができる。すなわち、電荷分離が保たれた状態と電荷分離していない状態とで低エネルギーの読み出し光を照射したときの過渡電流を比較すると、前者では内部電界が存在するために、後者よりも過渡電流が小さい。

【0059】実際に、ITO電極2側を正とするバイアス電圧を印加しながら、ガラス基板1側からHe-Neレーザー光パルス（波長633nm、5mW、パルス幅1μsec、スポット径0.2mm）を照射し、書き込みを行った。感光性分子である銅フタロシアニン誘導体（4）は波長633nmに強い吸収を持つが、アクセプタ性分子であるC₆₀、ドナー性分子であるパラフェニレンジアミン誘導体（5）、絶縁性分子であるポリイソブチルメタクリレートは強い吸収を持たない。これを室温下において暗所で一定時間放置した後、弱いレーザー光パルス（0.5mW）を照射し、過渡電流ピーク値（A）を測定した。ここで、電荷分離していない場合のピーク値をA₀とする。

【0060】図2にA=A₀、すなわち記憶が完全に失われるまでに要する時間とバイアス電圧との関係を示す。図3にバイアス電圧0.5VのときのA/A₀の経時変化を示す。図4にバイアス電圧0.5Vのときに、記憶が完全に失われるまでに要する時間と温度との関係を示す。

【0061】図2～図4から明らかなように、電圧や温

12

度により記憶の保持時間を制御できる可塑性光記憶素子を得られていることが確認された。この素子について、記憶が失われた後に再度情報の書き込みを行う動作を繰り返したところ、5千～1万回繰り返しても上述したような特性はほとんど変化しなかった。

【0062】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、安定で長寿命の有機薄膜素子を簡便に提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例9において作製された有機光記憶素子の構成図。

【図2】本発明の実施例9の有機光記憶素子について、記憶が完全に失われるまでに要する時間とバイアス電圧との関係を示す特性図。

【図3】本発明の実施例9の有機光記憶素子について、バイアス電圧0.5VのときのA/A₀の経時変化を示す特性図。

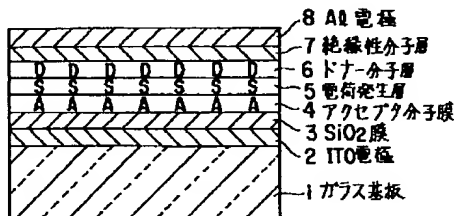
【図4】本発明の実施例9の有機光記憶素子について、バイアス電圧0.5Vのときに記憶が完全に失われるまでに要する時間と温度との関係を示す特性図。

【図5】フラレン単分子膜の成膜条件を検討するために用いられたLB成膜装置の構成図。

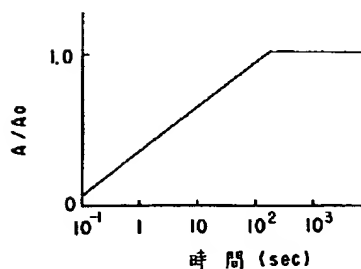
【符号の説明】

1…ガラス基板、2…ITO電極、3…SiO₂膜、4…アクセプタ性分子層、5…電荷発生層、6…ドナー性分子層、7…絶縁性分子層、8…Al電極。

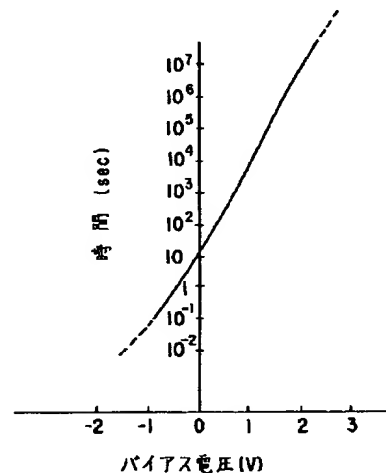
【図1】



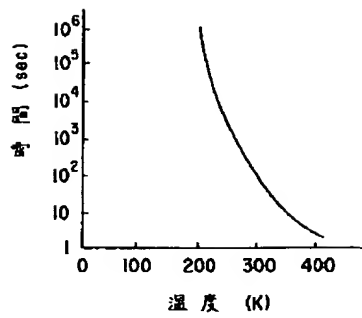
【図3】



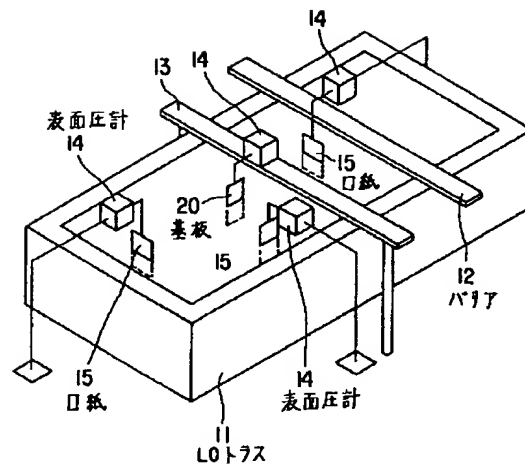
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

H01L 29/91

31/04

33/00

H05B 33/14

// H01L 39/12

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

A 7514-4M

Z A A Z 9276-4M

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the organic thin film used as various functional devices.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, research of the various electron devices using the super-thin film of the organic substance is done briskly. For example, JP,52-35587,A, JP,55-17505,A, JP,57-51781,A, JP,57-196143,A, JP,59-194393,A, JP,60-239739,A, JP,61-37891,A, JP,62-65477,A, JP,62-229971,A, JP,63-295695,A, JP,1-243396,A, JP,1-245087,A, etc. are known.

[0003] These are the organic thin films equipped with the organic thin film including an acceptor nature child or a donor nature child, and the many are the elements which used the heterojunction with the thin film of a donor nature child with a small electron affinity from an acceptor nature child's thin film, and it. These elements use accumulation of the charge by the oxidation reduction of a donor nature child or an acceptor nature child, movement, change of an absorption spectrum, etc. Therefore, in order to lengthen an element life, it is required for these molecules not to deteriorate by the repeat of oxidation reduction.

[0004] Until now, about the donor nature child, molecules to which degradation cannot take place easily due to the repeat of oxidation reduction, such as a coloring matter molecule of phthalocyanines and others, have become clear from research of the electron hole transportation agent used for the photo conductor for electrophotography. However, the molecule which can fully be satisfied to the repeat of oxidation reduction about an acceptor nature child is not known.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the conventional organic thin film equipped with the organic thin film which has a laminated structure by the above reasons, there was a problem that an element life became short for degradation by the repeat of an acceptor nature child's oxidation reduction.

[0006] The purpose of this invention is to offer the organic long thin film of an element life.

[0007]

[Means for Solving the Problem and its Function] The organic thin film of this invention is characterized by having the organic thin film which has the laminated structure of the thin film containing a fullerene molecule, and the thin film containing an organic molecule with an electron affinity smaller than a fullerene molecule.

[0008] The fullerene molecules (C₆₀, C₇₀, etc.) used in this invention are making the spherical cluster, and attract attention as a football-like molecule in recent years. It is reported that these show superconductivity at quite high temperature by doping of alkali metal or a halogen. Moreover, these reduction potentials are comparatively small, and since it has the same acceptor nature as a benzoquinone etc., unique electronic physical properties and optical physical properties are also expected.

[0009] About a fullerene molecule, when the cycle of oxidation reduction is measured with a cyclic

voltamogram, compared with ordinary acceptor nature children, reversibility is high. Therefore, the life of the element using the fullerene molecule as an acceptor nature child becomes longer than the thing using other acceptor nature children. Moreover, the fullerene molecule is extremely excellent in thermal resistance as compared with the usual organic substance. Therefore, heat is suppliable with the fault of the organic substance weakened.

[0010] A fullerene molecule can carry out [thin film]-izing by various methods. For example,-izing can be carried out [thin film] by dry processes, such as a vacuum deposition method and the MBE method. Moreover, it was reported recently that the Langmuir BUROJETTO (LB) method is applied as a method of forming molecule level, and a monomolecular film can be formed on the water surface also about a fullerene molecule (a journal OBUAMERIKAN chemical society magazine, 113 volumes, 6279 pages, 1991). However, the formed monomolecular film is very hard and only a spotted uneven film is obtained by the usual accumulation method.

[0011] Then, this invention persons examined the membrane formation conditions by the LB method. Consequently, in case it moved to a solid-state substrate, when dispersion in the surface pressure of the monomolecular film on the water surface was 20% or less and the dynamic surface pressure concerning a solid-state substrate was 50% or more of the static surface pressure applied at the time of quiescence of a solid-state substrate, it found out that the LB film of a good fullerene molecule was obtained. As for dispersion in the surface pressure of a monomolecular film, it is more more desirable still that it is 5% or less.

[0012] Here, the surface pressure of a monomolecular film is the function of the density of a molecule, and can be measured very simple by the Wilhelmy method etc. Therefore, it can judge [two or more] whether a film is uniform that it is on the water surface about the surface pressure of a monomolecular film, if it measures by four or more points preferably. As a concrete method of making a film uniform, methods of decreasing a film surface product very slowly, such as raising temperature and using a MUBINGU wall (a Singh solid films magazine, 178 volumes, 175 pages, 1989), are mentioned. Moreover, you may combine these methods.

[0013] thus, 50% or more of the static surface pressure which requires the dynamic surface pressure applied to a solid-state substrate in case it moves, in order to accumulate the obtained uniform monomolecular film uniformly on a solid-state substrate at the time of solid-state substrate quiescence -- desirable -- 90% or more -- it is necessary to be . At less than 50%, it is difficult for molecule density to fall remarkably at the time of accumulation, and to obtain a uniform film. The measuring method of dynamic surface pressure is indicated in Langmuir, 61 volumes, 1309 pages, and 1990. As a concrete method of making dynamic surface pressure 50% or more of static surface pressure, the methods of leveling a substrate and making it a film not flow at the time of accumulation of moving a substrate very slowly, such as raising temperature and using a MUBINGU wall, are mentioned. Moreover, you may combine these methods.

[0014] By using the above method, defective area of the monomolecular film formed on a substrate can be made at least 5% or less. Most defective area can also be lost by furthermore making conditions severe. In addition, measurement of defective area has a simple method of using a scanning electron microscope.

[0015] In addition, in forming a fullerene monomolecular film especially by the LB method, unlike the case where the LB method is applied to other general molecules, there is an advantage that it is not necessary to introduce a hydrophobic group into a fullerene molecule.

[0016] Hereafter, various kinds of structures and principles of operation of an organic thin film concerning this invention are explained briefly.

[0017] (Organic electroluminescence element) It has the structure which sandwiched the organic thin film which consists of three layer structures which have the aforementioned luminous layer between the organic thin film which consists of the two-layer structure of the luminous layer containing a fluorochrome molecule, and an electronic transporting bed or an electron hole transporting bed, and an electronic transporting bed, or multilayer structure beyond it by two electrodes at least whose one of the two is transparent electrodes.

[0018] Light is emitted, as a result of pouring an electron and an electron hole into a luminous layer and recombining with any element of structure. An electronic transporting bed and an electron hole transporting bed have the work which increases pouring probability.

[0019] (Organic solar battery element) It has the structure which sandwiched the organic thin film which consists of three layer structures which have the aforementioned charge generating layer between the organic thin film which consists of the two-layer structure of the charge generating layer and electronic transporting bed containing the coloring matter molecule which absorbs a visible ray and produces an electron and an electron hole or an electron hole transporting bed, and an electronic transporting bed, or multilayer structure beyond it by two electrodes at least whose one of the two is transparent electrodes.

[0020] Prevent that the electron and electron hole which were generated recombine with any element of structure, charge separation is made to perform efficiently, and it has the work which increases a photoelectric conversion efficiency.

[0021] (Organic electrophotography photo conductor) a conductor -- it has the structure where the bilayer laminating of the charge generating layer containing the coloring matter molecule which absorbs a visible ray and produces an electron and an electron hole, and the charge transporting bed containing an electronic transportation agent was prepared as a photosensitive layer upwards as an example -- a conductor -- about the case where a charge generating layer and a right electrification type charge transporting bed are formed in this order upwards, if a method of operation is shown, the front face of a transporting bed will just be first electrified by corona discharge etc. Then, if incidence of the record light is carried out, an electron and an electron hole will generate only the portion equivalent to which light was in the charge generating layer. And the generated electron is efficiently conveyed to a front face, and a positive charge is negated. If it follows, for example, a toner is just electrified beforehand, a toner adheres only to the portion equivalent to which light was, and the obtained toner image can be printed on paper.

[0022] (Organic rectifying device) It has the structure which sandwiched the organic thin film which consists of the two-layer structure of an electron hole transporting bed (P type semiconductor) and an electronic transporting bed (N-type semiconductor) by two electrodes.

[0023] With this element, like the PN junction of an inorganic semiconductor, since only an electron and an electron hole are conveyed, rectification arises. In addition, current density can be increased like an inorganic semiconductor by carrying out an acceptor nature child at an electron hole transporting bed, and carrying out little doping of the donor nature child at an electronic transporting bed.

[0024] (Organic light-corpuscle child) It has the organic thin film which consists of the organic thin film which consists of the two-layer structure of the charge generating layer containing the coloring matter molecule which produces an electron and an electron hole, and an acceptor nature molecular layer, a three-tiered structure which has a charge generating layer between a donor nature molecular layer and an acceptor nature molecular layer, or multilayer structure beyond it.

[0025] With this element, it is applicable to informational storage and transportation, switching of liquid crystal, the light wave length conversion based on a nonlinear optical effect, etc. using the film voltage generated by irradiating light.

[0026]

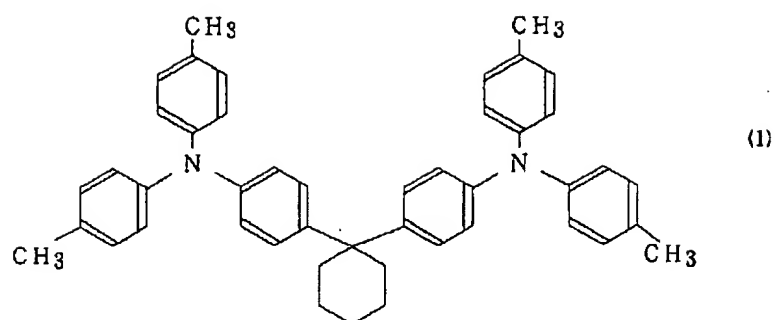
[Example] Hereafter, the example of this invention is explained.

[0027] Example 1 (organic electroluminescence element)

The triphenylamine derivative shown with a structure expression (1) on an ITO film / glass substrate was deposited in thickness of 50nm (electron hole transporting bed). The aluminum quinolinol complex moreover shown with a structure expression (2) was deposited in thickness of 10nm (luminous layer). Furthermore, on it, the vacuum evaporation of the fullerene molecule C₆₀ was carried out to the thickness of 50nm (electronic transporting bed), and the organic thin film which consists of a three-tiered structure was formed. To the last, it is 2 an area of 1cm. The alloy electrode which consists of magnesium and silver (atomic ratio 10:1) was formed.

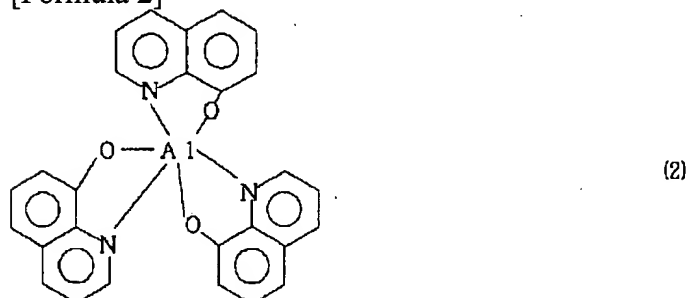
[0028]

[Formula 1]



[0029]

[Formula 2]



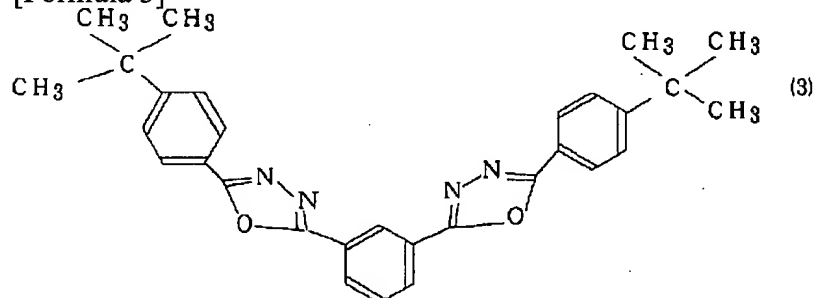
When the direct current voltage of 10V was impressed to the bottom of a vacuum and initial brightness was measured immediately after producing this organic electroluminescence element (organic EL element), it is $\text{cd} [1000] / \text{m}^2$. Brightness was shown. When this element was operated continuously, it started [more than] on the 15th that brightness was halved.

[0030] Example 2 (organic electroluminescence element)

The organic electroluminescence element was produced like the example 1 except having used the OKISA diazole derivative shown with a structure expression (3) instead of the aluminum quinolinol complex shown with a structure expression (2).

[0031]

[Formula 3]



When the direct current voltage of 10V was impressed to the bottom of a vacuum and initial brightness was measured immediately after producing this organic EL element, it is $\text{cd} [1000] / \text{m}^2$. Brightness was shown. When this element was operated continuously, it started [more than] on the 15th that brightness was halved.

[0032] Example 3 (organic electroluminescence element)

Instead of the fullerene molecule C₆₀, the organic electroluminescence element was produced like the example 1 except having used the fullerene molecule C₇₀.

[0033] When the direct current voltage of 10V was impressed to the bottom of a vacuum and initial brightness was measured immediately after producing this organic EL element, it is $\text{cd} [1000] / \text{m}^2$. Brightness was shown. When this element was operated continuously, it started [more than] on the

15th that brightness was halved.

[0034] Example 4 (organic electroluminescence element)

Instead of the fullerene molecule C60, the organic electroluminescence element was produced like the example 1 except having used the fullerene molecule C84.

[0035] When the direct current voltage of 10V was impressed to the bottom of a vacuum and initial brightness was measured immediately after producing this organic EL element, it is $\text{cd} [1000] / \text{m}^2$. Brightness was shown. When this element was operated continuously, it started [more than] on the 15th that brightness was halved.

[0036] Example 5 (organic solar battery element)

The triphenylamine derivative shown with a structure expression (1) on an ITO film / glass substrate was deposited in thickness of 50nm (electron hole transporting bed). Moreover, the copper phthalocyanine was deposited in thickness of 50nm (charge generating layer). Furthermore, on it, the vacuum evaporation of the fullerene molecule C60 was carried out to the thickness of 50nm (electronic transporting bed), and the organic thin film which consists of a three-tiered structure was formed. To the last, it is 2 an area of 1cm. The aluminum electrode was formed.

[0037] After producing this organic solar battery element, immediately, when the tungsten lamp light which cut ultraviolet rays 400nm or less into the bottom of a vacuum from the glass-substrate side was irradiated and the initial photoelectric conversion efficiency was measured, 1.2 - 1.5% was shown. When this element was operated continuously, even if the photoelectric conversion efficiency passed one month or more, it hardly changed.

[0038] Example 6 (organic solar battery element)

Instead of the fullerene molecule C60, the organic solar battery element was produced like the example 5 except having used the fullerene molecule C70.

[0039] After producing this organic solar battery element, immediately, when the tungsten lamp light which cut ultraviolet rays 400nm or less into the bottom of a vacuum from the glass-substrate side was irradiated and the initial photoelectric conversion efficiency was measured, 1.3 - 1.5% was shown. When this element was operated continuously, even if the photoelectric conversion efficiency passed one month or more, it hardly changed.

[0040] Example 7 (organic electrophotography photo conductor)

On the vacuum-plating-of-aluminium electrode formed on the glass substrate, the cast of the polycarbonate which distributed the copper phthalocyanine was carried out, and the paint film with a thickness of 2 micrometers was formed (charge generating layer). The cast of the polycarbonate which dissolved the triphenylamine derivative (electron hole transportation agent) and the fullerene molecule C70 (electronic transportation agent) which are moreover shown with a structure expression (1) at a 20wt(s)% and 10wt(s)% rate, respectively was carried out, the paint film with a thickness of 2 micrometers was formed (charge transporting bed), and the photosensitive layer of two-layer structure was formed.

[0041] Attenuation of the surface-charge potential when irradiating the 630nm homogeneous light ($0.4 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) was measured immediately after producing this organic electrophotography photo conductor. consequently, positive/negative -- the high sensitivity of about $2 \text{cm}^2 / \mu\text{J}$ was shown also to which electrification. When this element was operated continuously, even if the property passed one month or more, it hardly changed.

[0042] Example 8 (organic rectifying device)

The triphenylamine derivative shown with a structure expression (1) on the vacuum-plating-of-aluminium electrode formed on the glass substrate was deposited in thickness of 20nm (electron hole transporting bed). Moreover, the vacuum evaporation of the fullerene molecule C60 was carried out to the thickness of 20nm (electronic transporting bed), and the organic thin film which consists of two-layer structure was formed. To the last, it is 2 an area of 1cm. The aluminum up electrode was formed.

[0043] When light was intercepted, the current-voltage characteristic was immediately measured under the vacuum after producing this organic rectifying device and an up electrode was made negative, the rectifying characteristic to which current flows was obtained. When carrying out repeat operation of this

element, even if it repeated 10,000 times or more, a rectifying characteristic hardly changed.

[0044] Example 9 (organic light storage element)

In this example, the fullerene monomolecular film was formed by the LB method. First, the result which examined the membrane formation conditions of the fullerene monomolecular film by the LB method is explained. In this experiment, LB membrane formation equipment shown in drawing 5 was used. In drawing 5, inside the LB trough 11, the water refined using ion exchange resin is filled, and a monomolecular film is developed on this water surface. This monomolecular film is compressed by the barrier 12 prepared on the LB trough 11. The ramp 13 is established in the center-section upper part of the LB trough 11. Surface pressure 14 [a total of] is carried on this ramp 13, this surface pressure substrate 20 is attached [a total of 14] further, and a monomolecular film is moved by making a substrate 20 go up and down. Moreover, surface pressure 14 [a total of] is formed also above [near the wall surface of the LB trough 11 which counters the barrier 12 near the barrier 12 near the substrate 20], and where such surface pressure 14 [a total of] is contacted at a monomolecular film, respectively, filter paper 15 is attached. According to these mechanisms, the monitor of the surface pressure of a monomolecular film can be carried out.

[0045] First, after washing a 2cmx5cm silicon wafer in order of fluoric acid and water, it was made to dry at 150 degrees C. On the other hand, the fullerene molecule C60 of molecular weight 720 was dissolved in toluene, and the expansion solution of 0.1 mmol/l was prepared. Subsequently, on the water surface (water temperature of 25 degrees C) of LB trough, this expansion solution was dropped, the monomolecular film was formed, and the monomolecular film was compressed slowly, acting as the monitor of the surface pressure of the monomolecular film measured with the surface pressure meter prepared in each point of drawing 5. Dispersion in surface pressure when the surface pressure on the front face of a silicon wafer becomes 25 dyn/cm was 4%. Next, maintaining surface pressure, the silicon wafer was perpendicularly pulled up at the rate of 0.1 mm/min, and one layer of C60 monomolecular films was accumulated on the wafer. The dynamic surface pressure at this time was 20 dyn/cm. Next, the wafer was pulled down and raising and the further two-layer monomolecular film were accumulated. When this built up film was observed with the electron microscope, defective area is 0.3% and it turns out that it is a very uniform film.

[0046] Moreover, when the monomolecular film of a total of three layers is accumulated like the above, using C70 as a fullerene molecule, defective area is 1% and it turns out that it is a uniform film.

[0047] Except that the monomolecular film of the fullerene molecule C60 is compressed at a quick speed on the water surface and it was made for dispersion in surface pressure to become 40% on the other hand, when the monomolecular film of a total of three layers was accumulated like the above, the minute particle regarded as the monomolecular film having collapsed was observed in some places.

[0048] Moreover, although the monomolecular film of the fullerene molecule C60 is slowly compressed on the water surface like the above and it was made for dispersion in surface pressure to become 4%, when a wafer was moved up and down at the rate of 5 mm/min and the monomolecular film of a total of three layers was accumulated, dynamic surface pressure was 3 dyn/cm, and by the obtained monomolecular film, many minute holes were observed and it became an uneven film.

[0049] The composition of the organic light storage element produced by drawing 1 in this example is shown. It sets to drawing 1 and they are the ITO electrode 2 with a thickness of 20nm and SiO₂ with a thickness of 40nm on a glass substrate 1. The film 3 is formed. Laminating formation is carried out one by one, and the charge generating layer 5, the donor nature molecular layer 6, and the insulating molecular layer 7 which moreover contain the acceptor nature molecular layer 4 and a photosensitive molecule by the LB method are making the superstructure. Furthermore, the aluminum electrode 8 with a thickness of about 50nm is formed, and this aluminum electrode 8 is connected to the Peltier element (not shown) in order to control the temperature of an element.

[0050] The acceptor nature molecular layer 4 which constitutes the superstructure of this organic light storage element, the charge generating layer 5, the donor nature molecular layer 6, and the insulating molecular layer 7 were formed as follows by the LB method, respectively.

[0051] First, the fullerene molecule C60 was dissolved in toluene as an acceptor nature child, and the

expansion solution of 0.1 mmol/l was prepared. On the water surface (water temperature of 25 degrees C) of LB trough, this expansion solution was dropped, the monomolecular film was formed, and the monomolecular film was slowly compressed until surface pressure became 25 dyn/cm. Maintaining this surface pressure, the glass substrate was perpendicularly pulled up at the rate of 0.1 mm/min, and one layer of C60 monomolecular films was accumulated. Next, the glass substrate was pulled down and pulled up and the further two-layer monomolecular film was accumulated. These conditions are the same as conditions when a good built up film is obtained by the experiment mentioned above.

[0052] Subsequently, the copper-phthalocyanine derivative shown with a structure expression (4) as a photosensitive molecule was dissolved in chloroform, and the 0.2mg [ml] expansion solution was prepared. On the water surface of LB trough, this expansion solution was dropped and the monomolecular film was formed. This molecule became a solid-state condensed film by surface pressure 13 dyn/cm. Then, by the same method as the above, the charge generating layer 5 which consists of a two-layer film of a copper-phthalocyanine derivative was formed on the acceptor nature molecular layer 4.

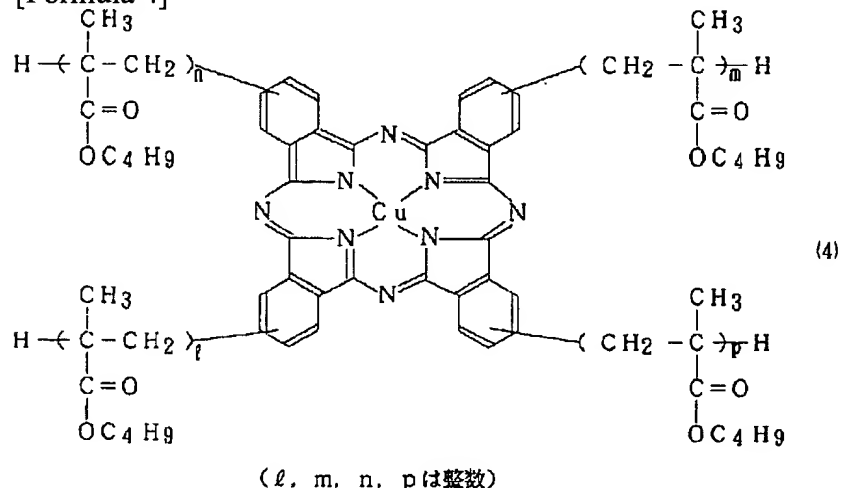
[0053] Next, the p phenylenediamine derivative shown with a structure expression (5) as a donor nature child was dissolved in chloroform, and the 0.5mg [ml] expansion solution was prepared. On the water surface of LB trough, this expansion solution was dropped and the monomolecular film was formed. This molecule became a solid-state condensed film by surface pressure 25 dyn/cm. Then, by the same method as the above, the donor nature molecular layer 6 which consists of a two-layer film of a p phenylenediamine derivative was formed on the charge generating layer 5.

[0054] Furthermore, the poly isobutyl methacrylate of molecular weight 200,000 was dissolved in chloroform as an insulating nature child, and the 0.2mg [ml] expansion solution was prepared. On the water surface of LB trough, this expansion solution was dropped and the monomolecular film was formed. This molecule became a solid-state condensed film by surface pressure 13 dyn/cm. Then, by the same method as the above, the insulating molecular layer 7 which consists of 30 layer membranes of poly isobutyl methacrylate was formed on the donor nature molecular layer 6.

[0055] Thus, after drying one evening of organic thin films which consist of formed multilayer structure under a nitrogen air current, it installed in the vacuum evaporation system and the aluminum electrode 8 was deposited under the vacuum of 3×10^{-6} torr.

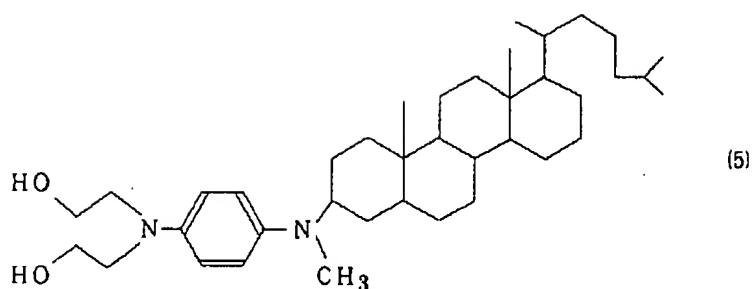
[0056]

[Formula 4]



[0057]

[Formula 5]



LUMO of C60 whose an electron the electron of the copper-phthalocyanine derivative (4) which is a photosensitive molecule is excited by optical irradiation in this organic light storage element, and is an acceptor nature child -- moreover, an electron hole changes to HOMO of the p phenylenediamine derivative (5) which is a donor nature child, and charge separation is carried out to it This charge separation state corresponds to informational storage.

[0058] A charge separation state can be detected by measuring the size of the transient current for example, accompanying optical irradiation, and can read storage by this. That is, in the former, when the transient current when irradiating the read-out light of low energy in the state where charge separation is not changed into the state where charge separation was maintained is compared, since an internal field exists, the transient current is smaller than the latter.

[0059] It wrote in from the glass-substrate 1 side by irradiating a helium-Ne laser optical pulse (the wavelength of 633nm, 5mW, 1micro sec of pulse width, 0.2mm of diameters of a spot), actually impressing the bias voltage which makes the ITO electrode 2 side positive. Although the copper-phthalocyanine derivative (4) which is a photosensitive molecule has absorption strong against the wavelength of 633nm, C60 which is an acceptor nature child, the p phenylenediamine derivative (5) which is a donor nature child, and the poly isobutyl methacrylate which is an insulating nature child do not have strong absorption. After carrying out fixed time neglect of this under a room temperature in a dark place, the weak laser optical pulse (0.5mW) was irradiated, and transient-current peak value (A) was measured. Here, it is the peak value when having not carried out charge separation A0 It carries out.

[0060] The relation of the time and bias voltage which are taken for $A=A_0$, i.e., storage, to be completely lost by drawing 2 is shown. It is A/A_0 at the time of bias voltage 0.5V to drawing 3 . Aging is shown. The relation of the time and temperature which are taken for storage to be completely lost by drawing 4 at the time of bias voltage 0.5V is shown.

[0061] It was checked that the plasticity light storage element which can control the holding time of storage by voltage or temperature is obtained so that clearly from drawing 2 - drawing 4 . A property which was mentioned above even if it repeated 5000 to 10,000 times about this element when operation which writes in information again was repeated after storage was lost hardly changed.

[0062]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, according to this invention, a stable and long lasting organic thin film can be offered simple.

[Translation done.]